

УДК 543.552:543.8

# ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИ(ПИРОГАЛЛОЛОВОГО КРАСНОГО) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭВГЕНОЛА В ЭФИРНЫХ МАСЛАХ

© 2024 г. А. Д. Калмыкова<sup>а</sup>, Г. К. Зиятдинова<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет  
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия

\*E-mail: Ziyatdinovag@mail.ru

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

После доработки 22.09.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

Разработан вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода с послойным сочетанием карбоксилированных многостенных углеродных нанотрубок и электрополимеризованного пирогаллолового красного для определения эвгенола в эфирных маслах. Найдены оптимальные условия получения пленки поли(пирогаллолового красного) в потенциодинамическом режиме в нейтральной среде, обеспечивающие наилучший вольтамперометрический отклик эвгенола. Электрод охарактеризован с помощью сканирующей электронной микроскопии и комплекса электрохимических методов. Показано значимое улучшение вольтамперных характеристик эвгенола на модифицированном полимером электроде. Рассчитаны параметры электроокисления эвгенола и показано, что реакция протекает с образованием *o*-хинона. В условиях дифференциально-импульсной вольтамперометрии на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с pH 2.0 диапазон определяемых содержаний эвгенола составляет 0.75–100 мкМ с пределом обнаружения 0.73 мкМ. Показана высокая селективность определения эвгенола в присутствии неорганических ионов и типичных фенольных и терпеновых компонентов эфирных масел. Подход успешно апробирован на эвгенолсодержащих эфирных маслах и сопоставлен с независимым методом.

**Ключевые слова:** вольтамперометрия, химически модифицированные электроды, электрополимеризация, трифенилметановые красители, фенольные антиоксиданты, фитохимический анализ.

DOI: 10.31857/S0044450224060074, EDN: ttzyhs

Эвгенол (4-аллил-2-метоксифенол) – природное фенольное соединение, относящееся к душистым веществам. Он проявляет антиоксидантные, антисептические, обезболивающие, противовоспалительные и противомикробные свойства [1], что обуславливает его применение в медицине, фармации, ароматерапии, парфюмерной и пищевой промышленности. Эвгенол является основным компонентом эфирного масла гвоздики, а также содержится в эфирных маслах корицы, мускатного ореха и др. [2]. Терапевтический эффект эвгенола является дозозависимым, что проявляется в его прооксидантных свойствах при высоких концентрациях [3]. Согласно данным Всемирной организации здра-

воохранения, допустимая суточная доза эвгенола для человека составляет 2.5 мг/кг массы тела, а ее превышение может вызывать аритмию, повышение давления, проблемы с пищеварением и нарушение работы печени [4]. В связи с этим необходим контроль содержания эвгенола в реальных объектах.

Для решения этой задачи хорошо зарекомендовали себя электрохимические сенсоры, так как обеспечивают высокую чувствительность и достаточную селективность определения аналита, характеризуются быстрым временем отклика, простотой изготовления, экономичностью, а также возможностью миниатюризации [5]. Кроме того, минимизируется или полностью

исключается использование органических растворителей за счет применения мицеллярных сред на основе поверхностно-активных веществ [6].

Эвгенол окисляется на традиционных углеродсодержащих электродах при достаточно высоких анодных потенциалах, аналитический сигнал характеризуется низкой чувствительностью, а селективность в ряде случаев вообще не рассматривается. В настоящее время для вольтамперометрического определения эвгенола используют химически модифицированные электроды на основе углеродных наноматериалов [7–10] или наноструктур металлов, их оксидов и других соединений [11–19] и комбинаций этих модификаторов [20–22], а также полимерные покрытия различных типов [23–26], в том числе полимеры с молекулярными отпечатками [25, 26]. Модификация электродной поверхности обеспечивает электрокаталитический эффект на окисление эвгенола, выражающийся в снижении его перенапряжения и значительном увеличении токов окисления. В ряде случаев достигается высокая селективность отклика электродов на эвгенол в присутствии других фенольных соединений [11, 13–15, 18, 19] или в сложных смесях, например в эфирных маслах (каепутовое и масло мяты [15]), при использовании в качестве модификаторов наноструктур металлов и их оксидов.

Электроды с полимерными покрытиями [23–26] просты в изготовлении, не требуют применения дорогостоящих наноматериалов и характеризуются высокими чувствительностью и селективностью отклика на эвгенол (табл. 1). При этом используют проводящие полимеры, например поли(3,4-этилендиокситиофен)-полистиролсульфонат, для удерживания которого на электродной поверхности в водной среде

успешно применен поливинилпирролидон в качестве связующего компонента и стабилизатора [24]. Особое внимание уделяется полимерам с молекулярными отпечатками [25, 26], демонстрирующими селективность отклика на эвгенол в присутствии фенола [25] или ванилина, пеонола, метилэвгенола и метилизоэвгенола [26]. Трехмерная пористая структура покрытия [26], обусловленная присутствием композита графена с углеродными нанотрубками и наночастицами сополимера *n*-аминотиофенола и *n*-аминобензойной кислоты, обеспечивает наличие большого числа эффективных центров повторного связывания и быстрый массоперенос. Пастовый электрод из графитовой сажи с включенным полимером с молекулярными отпечатками на основе полиакрилонитрила [25] демонстрирует наилучшие аналитические характеристики при определении эвгенола среди всех существующих на сегодняшний день модифицированных электродов.

В качестве объектов анализа выступают главным образом специи, парфюмерная и фармацевтическая продукция. Эфирные масла, за редкими исключениями [9, 13], не рассматриваются.

Таким образом, разработка новых вольтамперометрических сенсоров на основе полимерных покрытий для определения эвгенола является актуальным направлением исследований. При этом электрохимическая полимеризация подходящего мономера является предпочтительной, так как заметно упрощает и сокращает процедуру получения полимерного покрытия, не требует большого числа вспомогательных реагентов, а также легко контролируется путем управления параметрами электролиза и обеспечивает равномерность покрытия на электродной поверхности. Среди полимеров представляют

**Таблица 1.** Аналитические характеристики эвгенола на электродах, модифицированных полимерами

Электрод	Метод	ПрО, мкМ	Диапазон определяемых содержаний, мкМ	Литература
Поливинилхлорид/графитовый электрод	Проточная система с АД	5.48	3.05–183	[23]
ПЭДОТ–ПСС–ПВП–ОУНТ/СУЭ	ДИВ	0.048	0.15–122.4	[24]
ПМО на основе полиакрилонитрила в составе пастового электрода из графитовой сажи	ДИВ	0.0004	0.0005–1, 1–50 и 50–160	[25]
Трехмерный ПМО на основе сополимера <i>n</i> -аминотиофенола и <i>n</i> -аминобензойной кислоты/графен–углеродные нанотрубки–ионная жидкость/СУЭ	АДАВА	0.1	0.5–20	[26]

**Обозначения:** ПрО – предел обнаружения, АД – амперометрическое детектирование, ПЭДОТ–ПСС–ПВП–ОУНТ – композит поли(3,4-этилендиокситиофен)–полистиролсульфоната с поливинилпирролидоном и одностенными углеродными нанотрубками, ДИВ – дифференциально-импульсная вольтамперометрия, ПМО – полимер с молекулярными отпечатками, АДАВА – адсорбционная анодная вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала.

интерес покрытия на основе электрополимеризованных трифенилметановых красителей [27–32], хорошо зарекомендовавшие себя в качестве чувствительного слоя вольтамперометрических сенсоров на природные фенольные антиоксиданты. Применительно к эвгенолу такой подход является новым.

Настоящая работа посвящена разработке вольтамперометрического сенсора с послойным покрытием из карбоксиллированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ-СООН) и поли(пирогаллолового красного) (полиПК) для определения эвгенола и оценке возможностей его применения в анализе эфирных масел.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реагенты и растворы.** Использовали эвгенол (99%, Aldrich, Германия) и пирогаллоловый красный (ПК) (Sigma-Aldrich, Германия). Для оценки селективности использовали карвакрол (98%, Aldrich, Германия), ванилин и фитол (99, 97% соответственно, Sigma-Aldrich, Германия), бензиловый спирт (99%), лимонен (96%),  $\alpha$ -пинен (98%),  $\beta$ -пинен (98%), D-карвон (98%), камфен,  $\alpha$ -фенхен, мирцен (75%), L-ментол (99.5%) и L-борнеол (97%) (Acros Organics, Бельгия), *транс*-анетол (98%, TCI, Япония). Их стандартные 10 мМ растворы (1.0 мМ для ПК) готовили растворением точной навески в этаноле (ректификате). Растворы с меньшей концентрацией готовили путем последовательного разбавления непосредственно перед проведением измерений.

Остальные реактивы были марки х. ч.

**Модификация электродной поверхности.** Для модифицирования электрода использовали МУНТ-СООН диаметром 9.5 нм, длиной 1.5 мкм и степенью карбоксиллирования >8% от Aldrich (Германия). Их гомогенную суспензию с концентрацией 1.0 мг/мл получали в 1%-ном додецилсульфате натрия (Panreac, Испания) диспергированием в течение 15 мин в ультразвуковой ванне WiseClean WUC-A03H (DAIHAN Scientific Co., Ltd, Республика Корея).

Рабочую поверхность стеклоуглеродного электрода (СУЭ) обновляли механически, полируя оксидом алюминия с размером частиц 0.05 мкм, ополаскивали ацетоном и дистиллированной водой. Затем электрод модифицировали нанесением 2 мкл суспензии МУНТ-СООН в 1%-ном додецилсульфате натрия с последующим испарением растворителя при комнатной температуре.

Полимерную пленку получали на поверхности СУЭ/МУНТ-СООН путем потенциодинамического электролиза ПК. Перед электрополимеризацией пятикратно сканировали фоновый электролит для достижения стабиль-

ной фоновой кривой. Условия электрополимеризации (концентрация мономера, число циклов сканирования потенциала, диапазон поляризации, скорость сканирования потенциала) варьировались в целях получения наилучшего оклика эвгенола. Полученный модифицированный электрод (СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК) тщательно промывали дистиллированной водой и использовали для дальнейших исследований. Электродную поверхность обновляли перед каждым измерением после механической очистки, как описано выше.

**Электрохимические измерения** проводили на потенциостатах/гальваностатах  $\mu$ Autolab Type III (Eco Chemie B.V., Нидерланды) и Autolab PGSTAT 302N с модулем FRA32M (Metrohm B.V., Нидерланды) с программным обеспечением Nova 1.7.8 и NOVA 1.10.1.9 соответственно в стеклянной ячейке объемом 10 мл. Трехэлектродная система состояла из рабочего СУЭ (BASi, Inc., США, площадь поверхности 7.07 мм<sup>2</sup>) или модифицированного СУЭ, насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и свернутой спиралью платиновой проволоки длиной 6.0 см в качестве вспомогательного электрода.

Вольтамперометрические измерения проводили в среде буферного раствора Бриттона–Робинсона, pH которого варьировали. Предварительно сканировали пять кривых для фонового электролита. Затем в ячейку вносили аликвоту раствора эвгенола. Общий объем раствора в ячейке составлял 4.0 мл. Регистрировали циклические вольтамперограммы от 0.0 до 1.2 В со скоростью сканирования потенциала 100 мВ/с. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы регистрировали в диапазоне 0.0–0.8 В при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с. Параметры импульса варьировали. Для расчета параметров дифференциально-импульсных вольтамперограмм использовали коррекцию базовой линии в программе NOVA 1.7.8.

Для определения pH фонового электролита использовали pH-метр Эксперт-001 (ООО “Эконикс-Эксперт”, Россия).

**Спектрофотометрический анализ** проводили на спектрофотометре ПЭ-5300 ВИ (НПО “Экрот”, Россия).

**Анализ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ)** проводили на полевом эмиссионном электронном микроскопе высокого разрешения Merlin™ (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 5 кВ и токе эмиссии 300 пА.

Все измерения проводили при комнатной температуре (25 ± 2°C).

**Анализ эфирных масел.** В качестве объектов анализа рассматривали коммерческие эфирные масла гвоздики, корицы и мускатного ореха.

Точную навеску эфирного масла (0.010–0.015 г) разбавляли этанолом до объема 2 мл и использовали для дальнейших исследований. Для вольтамперометрического анализа эфирных масел гвоздики полученный раствор разбавляли в 10 раз. В электрохимическую ячейку помещали буферный раствор Бриттона–Робинсона с pH 2.0 и регистрировали пять кривых. Затем в ячейку вносили 10 мкл раствора эфирного масла гвоздики или корицы (100 мкл эфирного масла мускатного ореха). Общий объем раствора в ячейке составлял 4.0 мл. Регистрировали дифференциально-импульсные вольтамперограммы в диапазоне 0.0–0.8 В при амплитуде импульса 125 мВ, времени импульса 25 мс и скорости сканирования потенциала 20 мВ/с. Для расчета параметров пиков использовали коррекцию базовой линии в программе NOVA 1.7.8.

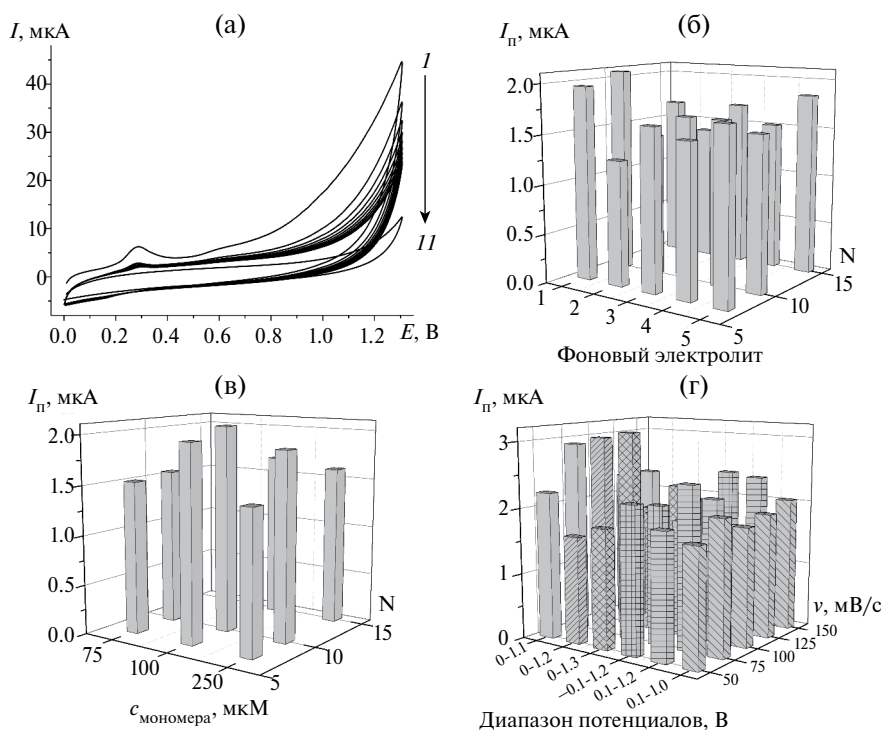
Статистическую обработку результатов проводили для пяти параллельных измерений (трех измерений для спектрофотометрии) при доверительной вероятности 0.95. Результаты представляли как среднее значение и доверительный интервал. Случайную погрешность определения оценивали по величине относительного стандартного отклонения ( $s_r$ ). Валидацию раз-

работанного вольтамперометрического сенсора проводили сопоставлением с данными спектрофотометрии с помощью  $t$ - и  $F$ -критериев.

Для выполнения регрессионного анализа применяли программу OriginPro 8.1 (OriginLab, США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Электрополимеризация пирогаллолового красного на СУЭ/МУНТ-СООН.** Трифенилметановые красители, содержащие в своей структуре фенольные фрагменты, формируют непроводящие покрытия [27–31], поэтому для обеспечения достаточной проводимости электродов и увеличения площади поверхности используют в качестве подложки углеродные наноматериалы. Изучали вольтамперные характеристики и электрополимеризацию ПК на СУЭ/МУНТ-СООН в условиях циклической вольтамперометрии. Обычно электрополимеризацию фенольных соединений проводят в щелочной среде, так как отрыв электрона от фенолят-иона протекает легче, чем от нейтральной молекулы [33], однако ПК в этих условиях интенсивно окисляется кислородом



**Рис. 1.** (а) Циклические вольтамперограммы 100 мкМ пирогаллолового красного (кривые 1–10) на фоне буферного раствора Бриттона – Робинсона с pH 7.0 (кривая 11),  $v = 75$  мВ/с. Влияние условий электрополимеризации на токи пика окисления эвгенола на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК: (б) влияние числа циклов сканирования потенциала, природы и pH фонового электролита (1 – буферный раствор Бриттона–Робинсона с pH 7.0, 2 – буферный раствор Бриттона–Робинсона с pH 8.0, 3 – фосфатный буферный раствор с pH 8.0, 4 – буферный раствор Бриттона–Робинсона с pH 10.0, 5 – 0.1 М раствор NaOH),  $c_{\text{мономера}} = 100$  мкМ; (в) влияние концентрации мономера и числа циклов, фонового электролит – буферный раствор Бриттона–Робинсона с pH 7.0; (г) влияние параметров электролиза.

воздуха [34], поэтому использовали нейтральную среду.

ПолиПК получали в потенциодинамическом режиме. На циклических вольтамперограммах ПК на СУЭ/МУНТ-СООН на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с рН 7.0 наблюдается необратимый пик окисления при 0.28 В и слабовыраженная ступень окисления при 0.59 В (рис. 1а, кривая 1). В условиях эксперимента наблюдаемые анодные ступени соответствуют окислению частично депротонированной молекулы красителя ( $pK_a = 2.6, 6.3$  и  $9.8$  [35]). Окисление ПК протекает с участием фенолятного фрагмента с образованием феноксильных радикалов, которые могут вступать в последующие реакции димеризации и полимеризации (схема 1).

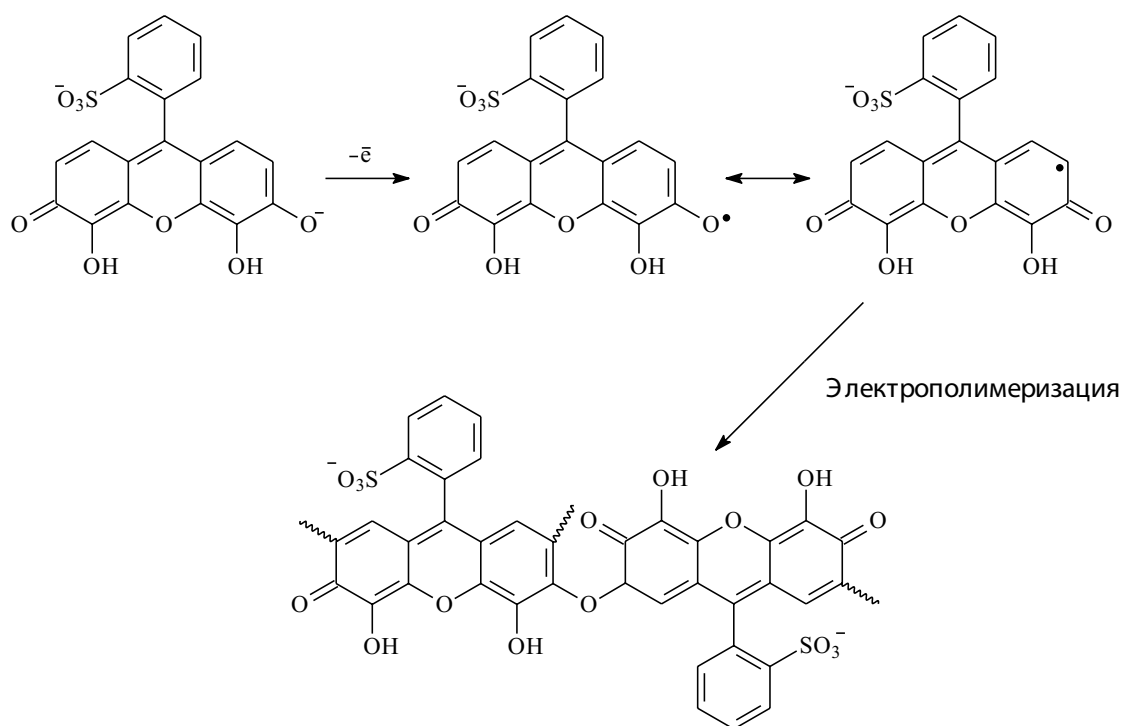
Такое поведение согласуется с описанным ранее для других красителей, содержащих в структуре фенольные фрагменты (тимолфталина [28, 29], алюминона [30], бромкрезолового пурпурного [31] и бромтимолового синего [32]). На втором и последующих циклах наблюдается уменьшение токов окисления, что подтверждает формирование непроводящего покрытия.

Оптимизировали условия электрополимеризации ПК по отклику 10 мкМ эвгенола на модифицированном полимером электроде на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с рН 2.0. Установили, что потенциал окисления эвгенола практически не изменяет-

ся, а токи окисления меняются статистически значимо. Варьирование природы и рН фонового электролита, а также числа циклов сканирования показало, что максимальные токи эвгенола достигаются на полимерном покрытии, полученном 10-кратным циклированием потенциала в среде буферного раствора Бриттона–Робинсона с рН 7.0 (рис. 1б). Дальнейшее варьирование концентрации мономера и числа циклов сканирования потенциала показало (рис. 1в), что наилучший отклик эвгенола получен для 100 мкМ ПК и десяти циклов сканирования потенциала. Семь циклов недостаточно для получения покрытия, а увеличение числа циклов до 15 приводит к уменьшению токов окисления аналита вследствие роста толщины непроводящего покрытия и частичного блокирования переноса электрона. Варьирование параметров электролиза (рис. 1г) показало, что полимерное покрытие следует получать при сканировании потенциала в диапазоне от 0 до 1.3 В со скоростью 75 мВ/с.

Таким образом, для получения максимального отклика эвгенола электрополимеризацию ПК следует проводить из 100 мкМ раствора в буферном растворе Бриттона–Робинсона с рН 7.0 десятикратным циклированием потенциала в диапазоне от 0.0 до 1.3 В со скоростью 75 мВ/с.

**Характеристики электродов по данным сканирующей электронной микроскопии и электрохимических методов.** Морфологию поверх-



**Схема 1.** Электрополимеризация пирогаллолового красного при рН 7.0.

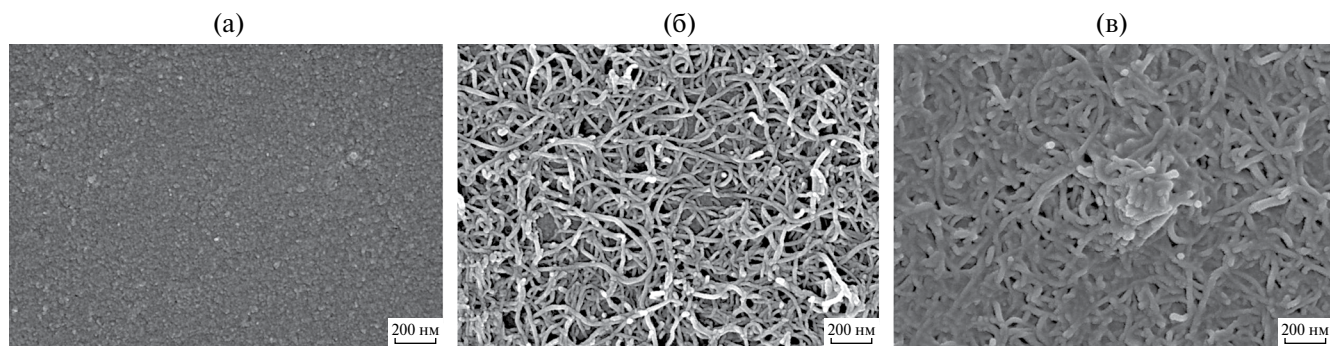


Рис. 2. Морфология поверхности (а) СУЭ, (б) СУЭ/МУНТ-СООН и (в) СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК по данным сканирующей электронной микроскопии.

ности электродов характеризовали методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2а–в). Установили, что СУЭ обладает неструктурированной поверхностью (рис. 2а), СУЭ/МУНТ-СООН покрыт хаотично распределенными тесно переплетенными между собой трубками толщиной от 18 до 22 нм, формирующими сетчатую структуру (рис. 2б). Для СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК наблюдается тонкое пленочное покрытие (рис. 2в). Данные сканирующей электронной микроскопии подтверждают успешную иммобилизацию модификаторов, равномерное распределение покрытий и увеличение площади поверхности модифицированных электродов по сравнению с СУЭ, что подтверждается данными электрохимических измерений.

Оценили эффективную площадь поверхности электродов по электроокислению  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов. Для СУЭ процесс протекает необратимо (рис. 3а, кривая 2), поэтому для расчета площади использовали данные хроноамперометрии при 0.45 В и уравнение Коттрелла [36]. Обратимое окисление на модифицированных электродах (рис. 3а, кривые 3 и 4) позволяет использовать для расчетов уравнение Рэндлса–Шевчика [36]. Установили достоверное увеличение эффективной площади поверхности модифицированных электродов ( $96 \pm 3 \text{ мм}^2$  для СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК,  $58 \pm 4 \text{ мм}^2$  для СУЭ/МУНТ-СООН и  $8.9 \pm 0.3 \text{ мм}^2$  для СУЭ).

Характеристики электронного переноса на рассматриваемых электродах оценивали с помощью спектроскопии электрохимического импеданса в присутствии 1.0 мМ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -ионов на фоне 0.1 М раствора КСl при 0.23 В (рис. 3б). Для количественной оценки параметров импеданса использовали моделирование с помощью эквивалентных ячеек Рэндлса [37] (табл. 2). Полученные значения  $\chi^2$  подтверждают соответствие экспериментальных и смоделированных спектров импеданса. Для модифицированных электродов наблюдается

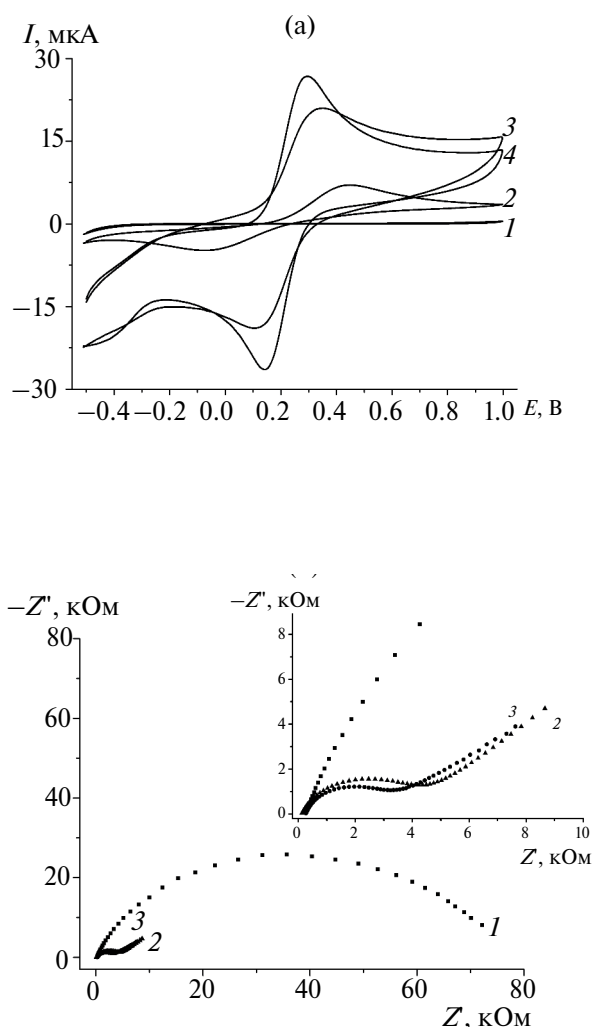


Рис. 3. (а) Циклические вольтамперограммы 1.0 мМ раствора  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов на СУЭ (2), СУЭ/МУНТ-СООН (3) и СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК (4) в 0.1 М растворе КСl (1),  $\nu = 100 \text{ мВ/с}$ . (б) Диаграммы Найквиста для СУЭ (1), СУЭ/МУНТ-СООН (2) и СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК (3) в присутствии 1.0 мМ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ -ионов в 0.1 М растворе КСl.  $E = 0.23 \text{ В}$ ,  $10 \text{ кГц} - 0.04 \text{ Гц}$ , амплитуда 5 мВ.

**Таблица 2.** Параметры электрохимического импеданса электродов и скорости электронного переноса ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Электрод	$R_s$ , Ом	$R_{ct}$ , кОм	$Q$ , мкОм $^{-1}$	$n$	$W$ , мкОм $^{-1}$	$\chi^2$	$k_{et}$ , см/с
СУЭ	$101 \pm 6$	$72.5 \pm 0.9$	$0.45 \pm 0.05$	0.860	-	0.02	$4.12 \times 10^{-5}$
СУЭ/МУНТ-СООН	$110 \pm 2$	$4.01 \pm 0.11$	$6.02 \pm 0.12$	0.783	$309 \pm 6$	0.02	$1.15 \times 10^{-4}$
СУЭ/МУНТ-СООН/ПолиПК	$258 \pm 2$	$3.04 \pm 0.09$	$5.71 \pm 0.05$	0.805	$324 \pm 2$	0.03	$9.12 \times 10^{-5}$

значимое уменьшение сопротивления переносу заряда (18- и 24-кратное для СУЭ/МУНТ-СООН и СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК соответственно), что свидетельствует об увеличении скорости переноса электрона и подтверждается рассчитанными согласно [38] значениями гетерогенной константы  $k_{et}$  (табл. 2). Величина элемента постоянной фазы увеличивается, что обусловлено пористой структурой поверхности модифицированных электродов.

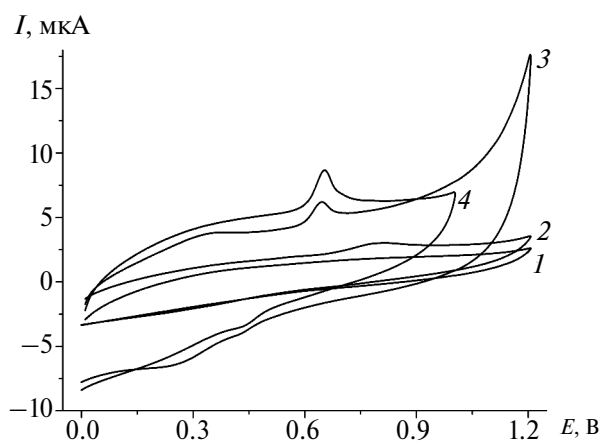
Полученные результаты подтверждают эффективность послылой модификации электрода МУНТ-СООН и полиПК и перспективность применения разработанного электрода для решения аналитических задач.

**Вольтамперные характеристики эвгенола на стеклогуглеродном электроде и модифицированных электродах.** На циклических вольтамперограммах эвгенола на СУЭ и модифи-

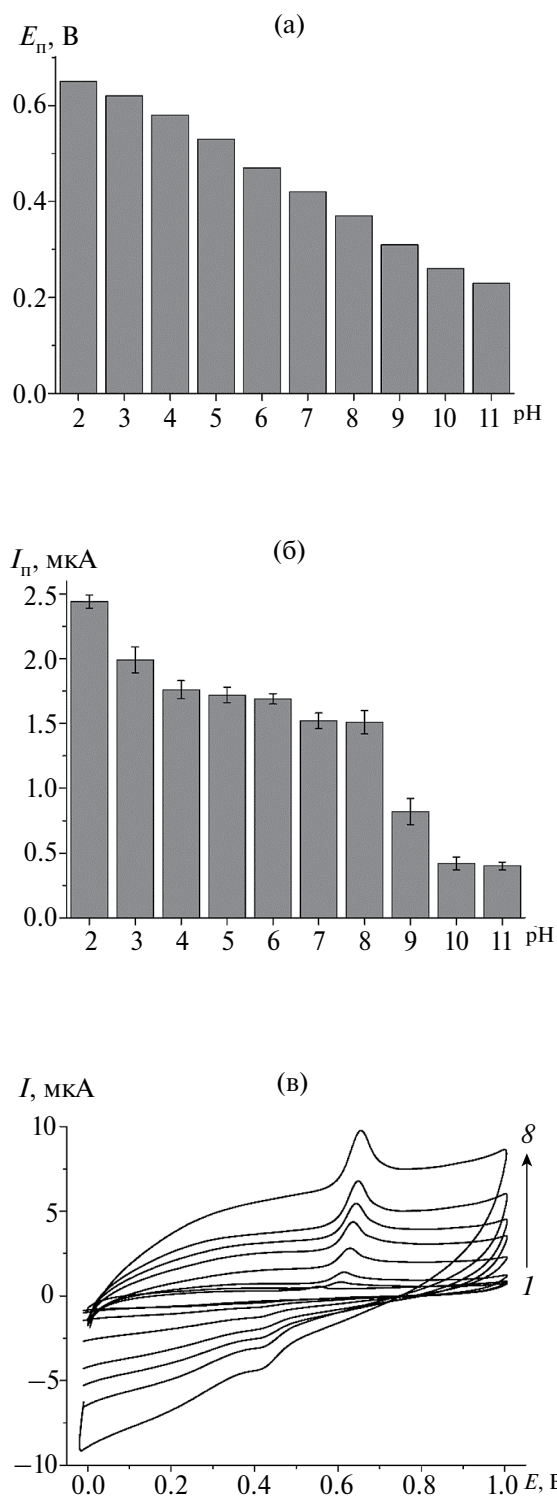
цированных электродах на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с pH 2.0 регистрируется один выраженный пик окисления и слабовыраженная ступень восстановления (рис. 4). Разность потенциалов редокс пиков и соотношение их токов свидетельствуют о необратимости окисления. Модификация электродной поверхности МУНТ-СООН приводит к смещению потенциала окисления в область меньших значений на 140 мВ за счет каталитического эффекта МУНТ-СООН. Токи окисления эвгенола увеличиваются в 2.8 раза по сравнению с СУЭ, а также улучшается форма вольтамперограмм. В случае СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК потенциал окисления остается неизменным по сравнению с СУЭ/МУНТ-СООН, а токи окисления увеличиваются в два раза ( $3.1 \pm 0.2$  и  $1.55 \pm 0.05$  мкА соответственно). Кроме того, на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК наблюдается снижение фоновых токов, что обусловлено непроводящей природой полимерного покрытия и способствует улучшению формы кривой. Полученные результаты подтверждают эффективность использования модифицированного электрода на основе полиПК в электроанализе эвгенола.

**Электроокисление эвгенола на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК.** Для установления параметров электроокисления эвгенола на разработанном электроде рассмотрели влияние pH фонового электролита и скорости сканирования потенциала на вольтамперные характеристики эвгенола. С ростом pH происходит смещение потенциала окисления эвгенола к меньшим значениям (рис. 5а), что свидетельствует об участии протонов в электродной реакции. Токи окисления эвгенола уменьшаются с увеличением pH (рис. 5б), что связано с окислением аналита кислородом воздуха [3]. Максимальные токи регистрируются при pH 2.0.

Изменение токов окисления эвгенола при варьировании скорости сканирования потенциала



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы 10 мкМ раствора эвгенола на СУЭ (2), СУЭ/МУНТ-СООН (3) и СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК (4) на фоне буферного раствора Бриттона – Робинсона с pH 2.0 (1),  $v = 100$  мВ/с.



**Рис. 5.** Влияние pH фонового электролита на (а) потенциалы и (б) токи пика окисления 10 мкМ раствора эвгенола на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК по данным циклической вольтамперометрии. (в) Циклические вольтамперограммы 10 мкМ раствора эвгенола на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с pH 2.0 ( $I$ ) в зависимости от скорости сканирования потенциала (мВ/с): 2 – 5, 3 – 10, 4 – 25, 5 – 50, 6 – 75, 7 – 100, 8 – 150.

(рис. 5в) подтверждает диффузионную природу электродного процесса (уравнения (1) и (2)):

$$I_n \text{ (мкА)} = (-0.34 \pm 0.06) + (0.285 \pm 0.006)v^{1/2} \text{ (мВ/с)}, R^2 = 0.9960, \quad (1)$$

$$\ln I_n \text{ (мкА)} = (2.26 \pm 0.02) + (0.593 \pm 0.007) \ln v \text{ (В/с)}, R^2 = 0.9990. \quad (2)$$

Электроокисление протекает необратимо, поскольку на катодных ступенях присутствует лишь слабовыраженная ступень при более высоких скоростях сканирования потенциала, а разность редокс потенциалов превышает 200 мВ. На основе полученных данных рассчитали параметры электроокисления эвгенола на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК (табл. 3). Реакция протекает с участием двух электронов с образованием *o*-хинона согласно схеме 2, что согласуется с данными [6, 7, 13, 20, 39].

**Дифференциально-импульсная вольтамперометрия эвгенола.** Эвгенол определяли методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Варьирование параметров импульса показало, что максимальные токи пика окисления достигаются при амплитуде импульса 125 мВ и времени импульса 25 мс. При этом на вольтамперограммах эвгенола регистрируется четкий пик окисления при потенциале 0.57 В (рис. 6), токи которого линейно увеличивается с ростом концентрации (уравнение (3)):

$$I_n \text{ (мкА)} = (-0.06 \pm 0.08) + (32.6 \pm 0.2) \times 10^4 c \text{ (М)}, R^2 = 0.9997. \quad (3)$$

Диапазон определяемых содержаний эвгенола составляет 0.75–100 мкМ, а предел обнаружения 0.73 мкМ, что превосходит характеристики, полученные на СУЭ в среде 0.1 М Triton X-100 [6] и на модифицированных электродах [8, 11, 15, 16, 18]. Кроме того, предложенный сенсор прост в изготовлении, а определение эвгенола не требует стадии предварительного концентрирования, что значительно сокращает время измерения.

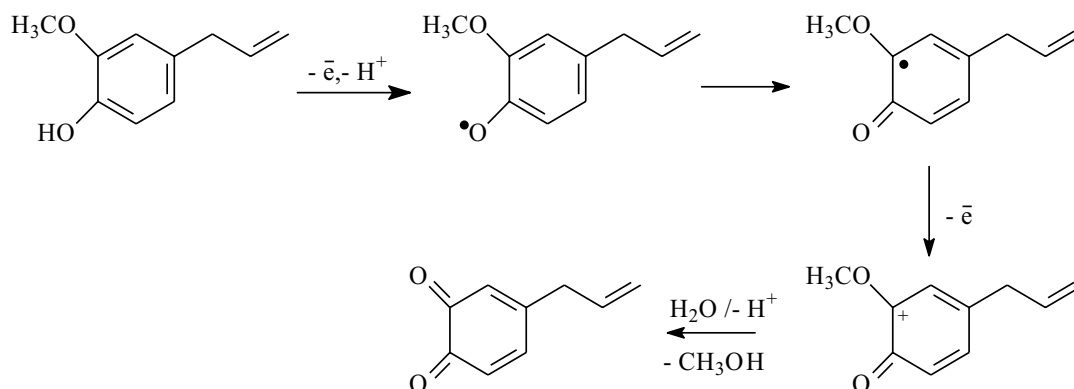
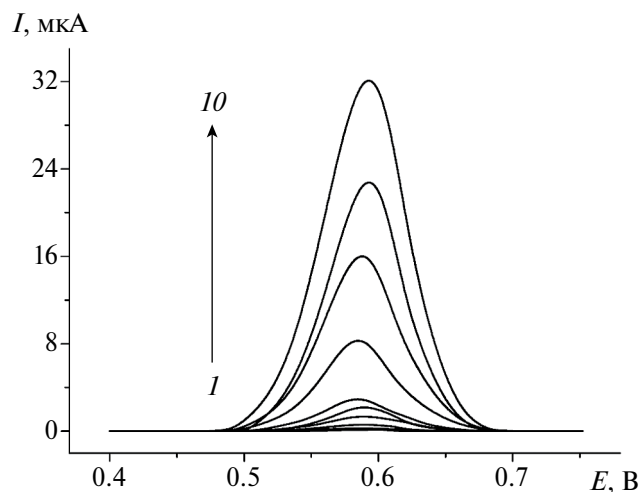
На модельных растворах эвгенола по методу введено–найдено (табл. 4) продемонстрированы правильность и высокая точность ( $R = 99.9$ – $100.4\%$ ) результатов определения эвгенола с помощью предложенного сенсора. Значения относительного стандартного отклонения не превышают 2%, что свидетельствует об отсутствии случайной погрешности определения и хорошей воспроизводимости результатов, поскольку перед каждым измерением обновляли электродную поверхность.

Отклик СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК на 5.0 мкМ эвгенол селективен в присутствии неорганических ионов и типичных компонентов эфирных масел.



**Таблица 3.** Параметры электроокисления эвгенола на полиПК/МУНТ-СООН/СУЭ

Формула	Параметр	Значение
$\text{Slope} = \frac{\alpha_a n_a F}{2.303RT}$	$\alpha_a$	0.31
$E_{11} = \left( \frac{RT}{2\alpha_a nF} \right) \ln v + \text{const}$	$n$	2
$I_{11} = \pi^{1/2} \chi(bt) n F A c D^{1/2} \left( \frac{\alpha_a n_a F}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2}$	$D, \text{см}^2/\text{с}$	$(7.1 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
$k^0 = 2.415 e^{-\frac{0.02F}{RT}} D^{1/2} (E_p - E_{p/2})^{-1/2} v^{1/2}$	$k^0, \text{см}/\text{с}$	$1.87 \times 10^{-3}$


**Схема 2.** Электроокисление эвгенола на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК.

**Рис. 6.** Дифференциально-импульсные вольтамперограммы с коррекцией базовой линии 0.75 (1), 1.0 (2), 2.5 (3), 5.0 (4), 7.5 (5), 10 (6), 25 (7), 50 (8), 75 (9) и 100 (10) мкг раствора эвгенола на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с рН 2.0. Амплитуда импульса 125 мВ, время импульса 25 мс, скорость изменения потенциала 20 мВ/с.

**Таблица 4.** Результаты определения эвгенола в модельных растворах на полиПК/МУНТ-СООН/СУЭ на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с рН 2.0 ( $n = 5, P = 0.95$ )

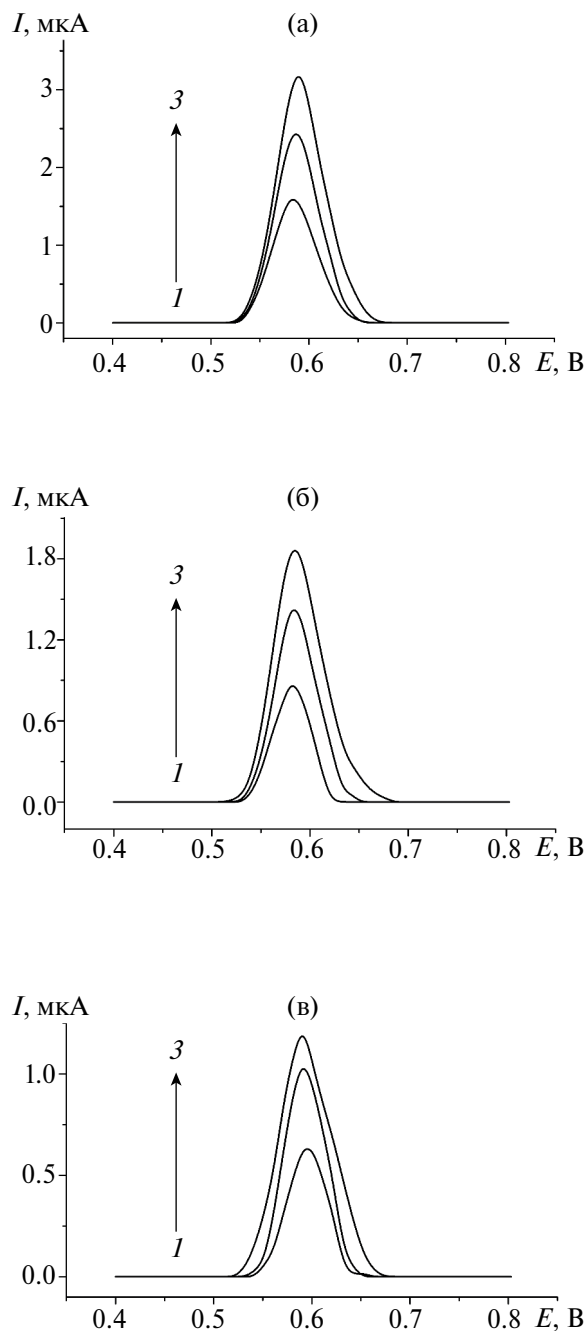
Введено, мкг	Найдено, мкг	$s_r$
0.493	$0.493 \pm 0.011$	0.02
1.64	$1.61 \pm 0.08$	0.02
4.93	$4.95 \pm 0.08$	0.01
32.8	$32.8 \pm 0.4$	0.009
65.7	$65.6 \pm 0.5$	0.008

Неорганические ионы ( $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$ ) не проявляют электрохимическую активность в рассматриваемых условиях и не оказывают влияние на пик окисления эвгенола даже при 1000-кратных избытках. Другие фенольные компоненты эфирных масел (ванилин, тимол и карвакрол) окисляются на СУЭ/МУНТ-СООН/полиПК при 0.82, 0.75 и 0.76 В для ванилина, тимола и карвакрола соответственно. Положение и форма их пиков окисления позволяют селективно определять эвгенол в присутствии 100-кратного избытка ванилина, 5-кратного избытка тимола и 10-кратного избытка карвакрола. Анетол и некоторые терпены ( $\alpha$ -пинен и лимонен) также электроактивны в рассматриваемых условиях, дают пики окисления при 0.90, 1.1 и 1.3 В и не мешают определению эвгенола при 100-кратных избытках. Другие терпены (фитол,  $\beta$ -пинен, карвон, камфен, фенхен, мирсен, L-ментол, бензиловый спирт, L-борнеол) не окисляются в рассматриваемой области потенциалов и не влияют на отклик эвгенола. Таким образом, разработанный электрод характеризуется высокой селективностью по отношению к эвгенолу, что позволяет использовать его в анализе реальных объектов.

**Определение эвгенола в эфирных маслах.** Практическая применимость разработанного сенсора показана на примере эвгенолсодержащих эфирных масел (гвоздика, корица и мускатный орех). На вольтамперограммах спиртовых растворов эфирных масел наблюдается четко выраженный пик окисления эвгенола (рис. 7, кривая 1), что подтверждается методом добавок (рис. 7, кривые 2 и 3). Значения степени открытия эвгенола (табл. 5) в эфирных маслах свидетельствуют об отсутствии матричных эффектов при определении и возможности использования разработанного подхода в анализе реальных объектов.

Результаты определения эвгенола в эфирных маслах представлены в табл. 6. Полученные данные хорошо согласуются с результатами независимого спектрофотометрического определения [40]. Значения  $t$ - и  $F$ -критериев не превышают критические ( $t_{\text{крит}} = 2.45$ ,  $F_{\text{крит}} = 19.25$ ), что позволяет говорить об отсутствии систематических погрешностей определения и равнозначности обоих методов.

Содержание эвгенола уменьшается в ряду эфирных масел гвоздика, корица и мускатный орех. Полученные значения согласуются с данными [6, 13, 41]. Для различных образцов одного сырья наблюдаются значимые отличия, что подтверждает вариабельность объекта анализа, обусловленную как особенностями исходного растительного сырья, так и технологией изготовления эфирных масел. Содержание эвгенола можно рассматривать как один из показателей качества эфирных масел для их первичного скрининга.



**Рис. 7.** Дифференциально-импульсные вольтамперограммы с коррекцией базовой линии эфирных масел в отсутствие (1) и в присутствии добавок эвгенола (2, 3) на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с pH 2.0. (а) 10 мкл разбавленного в 10 раз раствора эфирного масла гвоздики в этаноле (1) и с добавками 2.55 (2) и 5.10 мкМ раствора эвгенола (3). (б) 10 мкл раствора эфирного масла корицы в этаноле (1) и с добавками 1.55 (2) и 3.10 мкМ раствора эвгенола (3). (в) 100 мкл раствора эфирного масла мускатного ореха в этаноле (1) и с добавками 1.10 (2) и 1.65 мкМ раствора эвгенола (3). Амплитуда импульса 125 мВ, время импульса 25 мс, скорость изменения потенциала 20 мВ/с.

**Таблица 5.** Степень открытия эвгенола в эфирных маслах по данным вольтамперометрии на полиПК/МУНТ-СООН/СУЭ на фоне буферного раствора Бриттона–Робинсона с рН 2.0 ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Эфирное масло	Введено, мкМ	Теоретическое значение, мкМ	Найдено, мкМ	$s_r$	$R$ , %
Гвоздика	0		$5.29 \pm 0.08$	0.01	
	2.55	7.84	$7.80 \pm 0.13$	0.01	$100 \pm 1$
	5.10	10.39	$10.39 \pm 0.14$	0.01	$100 \pm 1$
Корица	0		$3.14 \pm 0.08$	0.02	
	1.55	4.69	$4.70 \pm 0.14$	0.02	$100 \pm 3$
	3.10	6.24	$6.22 \pm 0.04$	0.005	$99.7 \pm 0.6$
Мускатный орех	0		$2.22 \pm 0.11$	0.05	
	1.10	3.3	$3.27 \pm 0.05$	0.01	$99 \pm 1$
	1.65	3.85	$3.84 \pm 0.09$	0.02	$100 \pm 2$

**Таблица 6.** Результаты определения содержания эвгенола в эфирных маслах ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Эфирное масло	Образец	$\omega_{\text{эвгенола}}, \%$				$t$ -критерий	$F$ -критерий
		вольтамперометрия	$s_r$	спектрофотометрия	$s_r$		
Гвоздика	1	$71 \pm 1$	0.01	$71 \pm 3$	0.03	0.288	6.00
	2	$80.0 \pm 0.5$	0.004	$81 \pm 2$	0.01	0.914	9.39
	3	$30 \pm 1$	0.03	$31 \pm 2$	0.02	0.934	1.64
Корица	1	$3.98 \pm 0.06$	0.02	$4.01 \pm 0.04$	0.004	1.09	9.51
	2	$10.5 \pm 0.4$	0.03	$10.7 \pm 0.8$	0.05	0.636	3.54
	3	$0.84 \pm 0.05$	0.04	$0.88 \pm 0.12$	0.06	1.34	2.88
	4	$2.33 \pm 0.06$	0.02	$2.26 \pm 0.04$	0.008	2.38	5.42
	5	$2.61 \pm 0.03$	0.006	$2.7 \pm 0.2$	0.03	1.14	18.4
Мускатный орех	1	$0.32 \pm 0.02$	0.04	$0.34 \pm 0.03$	0.03	1.90	1.12

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Казанского федерального университета. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khalil A.A., Rahman U., Khan M.R., Sahar A., Mehmood T., Khan M. Essential oil eugenol: Sources, extraction techniques and nutraceutical perspectives // RSC Adv. 2017. V. 7. № 52. P. 32669. <https://doi.org/10.1039/C7RA04803C>
2. Handbook of Herbs and Spices, 2nd Ed. / Ed. Peter K.V. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2012. V. 1. 336 p.
3. Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Природные фенольные антиоксиданты в биоаналитической химии: состояние проблемы и перспективы развития // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 2. С. 194. (Ziyatdinova G.K., Budnikov H.C. Natural phenolic antioxidants in bioanalytical chemistry: State of the art and prospects of development // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. № 2. P. 194. <https://doi.org/10.1070/RCR4436>)
4. WHO Food Additives Series: 56. Safety Evaluation of Certain Food Additives. Geneva: WHO Press, 2006. 440 p.
5. Ozkan S.A., Kauffmann J., Zuman P. Electroanalysis in Biomedical and Pharmaceutical Sciences: Voltammetry, Amperometry, Biosensors, Applications. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, 2015. 363 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-47138-8>.
6. Ziyatdinova G., Ziganshina E., Budnikov H. Voltammetric sensing and quantification of eugenol using nonionic surfactant self-organized media // Anal. Methods. 2013. V. 5. № 18. P. 4750. <https://doi.org/10.1039/C3AY40693H>
7. Yildiz G., Aydogmus Z., Cinar M.E., Senkal F., Ozturk T. Electrochemical oxidation mechanism of eugenol on graphene modified carbon paste electrode and its analytical application to pharmaceutical analysis // Talanta. 2017. V. 173. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.05.056>
8. Wang S., Zhang T., Wang Z., Wang D., Wang Z., Sun M., Liu H. Direct electrochemistry of eugenol at a glassy carbon electrode modified with electrochemically reduced graphene oxide // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. № 4. P. 3618. <https://doi.org/10.20964/2019.04.27>
9. Maciel J.V., Silva T.A., Dias D., Fatibello-Filho O. Electroanalytical determination of eugenol in clove oil by voltammetry of immobilized microdroplets // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. № 7. P. 2277. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3933-z>
10. Verma A., Jain R. (1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) based sensor for quantification of eugenol antioxidant // Electroanalysis. 2016. V. 28. № 10. P. 2598. <https://doi.org/10.1002/elan.201600228>
11. Afzali D., Zarei S., Fathirad F., Mostafavi A. Gold nanoparticles modified carbon paste electrode for differential pulse voltammetric determination of eugenol // Mater. Sci. Eng. C. 2014. V. 43. P. 97. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.06.035>
12. Lin X., Ni Y., Kokot S. Electrochemical mechanism of eugenol at a Cu doped gold nanoparticles modified glassy carbon electrode and its analytical application in food samples // Electrochim. Acta. 2014. V. 133. P. 484. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.065>
13. Ziyatdinova G., Ziganshina E., Romashkina S., Budnikov H. Highly sensitive amperometric sensor for eugenol quantification based on CeO<sub>2</sub> nanoparticles and surfactants // Electroanalysis. 2017. V. 29. № 4. P. 1197. <https://doi.org/10.1002/elan.201600719>
14. Muthukutty B., Ganesamurthi J., Chen T.-W., Chen S.-M., Yu J., Liu X. A novel high-performance electrocatalytic determination platform for voltammetric sensing of eugenol in acidic media using pyrochlore structured lanthanum stannate nanoparticles // J. Ind. Eng. Chem. 2022. V. 106. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.015>
15. Anu Prathap M.U., Wei C., Sun S., Xu Z.J. A new insight into electrochemical detection of eugenol by hierarchical sheaf-like mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // Nano Res. 2015. V. 8. № 8. P. 2636. <https://doi.org/10.1007/s12274-015-0769-z>
16. Kang S.Z., Liu H., Li X., Sun M., Mu J. Electrochemical behavior of eugenol on TiO<sub>2</sub> nanotubes improved with Cu<sub>2</sub>O clusters // RSC Adv. 2014. V. 4. № 2. P. 538. <https://doi.org/10.1039/C3RA44895A>
17. Ganesamurthi J., Shanmugam R., Chen S.-M., Alagumalai K., Balamurugan M., Fan C.-H. A portable electrochemical sensor based on binary transition metal oxide (CoO/ZnO) for the evaluation of eugenol in real-time samples // Surf. Interfaces. 2023. V. 38. Article 102845. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102845>
18. Veerapandi G., Meenakshi S., Anitta S., Arul C., Ashokkumar P., Sekar C. Precise and quick detection of ascorbic acid and eugenol in fruits, pharmaceuticals and medicinal herbs using hydroxyapatite-titanium dioxide nanocomposite-based electrode // Food Chem. 2022. V. 382. Article 132251. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132251>

19. Shi Z., Xia L., Li G., Hu Y. Platinum nanoparticles-embedded raspberry-like  $\text{SiO}_2$  for the simultaneous electrochemical determination of eugenol and methyleugenol // *Microchim. Acta*. 2021. V. 188. № 7. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s00604-021-04892-0>
20. Fadillah G., Wicaksono W.P., Fatimah I., Saleh T.A. A sensitive electrochemical sensor based on functionalized graphene oxide/ $\text{SnO}_2$  for the determination of eugenol // *Microchem. J.* 2020. V. 159. Article 105353.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105353>
21. Feng Q., Duan K., Ye X., Lu D., Du Y., Wang C. A novel way for detection of eugenol via poly (diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene- $\text{MoS}_2$  nano-flower fabricated electrochemical sensor // *Sens. Actuators B*. 2014. V. 192. P. 1.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.087>
22. Murtada K., Moreno V., Ríos Á., Zougagh M. Decoration of graphene oxide with copper selenide in supercritical carbon dioxide medium as a novel approach for electrochemical sensing of eugenol in various samples // *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 153. Article 104597.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104597>
23. Luque M., Ríos A., Valcárcel M. Use of supported liquid membranes incorporated in a flow system for the direct determination of eugenol in spice samples // *Analyst*. 2000. V. 125. № 10. P. 1805.  
<https://doi.org/10.1039/B001974G>
24. Wang Z., Yao Y., Zhang H., Zhang J., Ding W., Liu Z., et al. Highly water-stable PEDOT:PSS composite electrode decorated with polyvinylpyrrolidone and carbon nanotubes for sensitive detection of eugenol // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. V. 10. № 9. P. 6997.  
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)17325-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)17325-1)
25. Naskar H., Ghatak B., Biswas S., Singh P.P., Tudu B., Bandyopadhyay R. Electrochemical detection of eugenol (EU) using polyacrylonitrile molecular imprinted polymer embedded graphite (PAN-MIP/G) electrode // *IEEE Sens. J.* 2019. V. 20. № 1. P. 39.  
<https://doi.org/10.1109/JSEN.2019.2941637>
26. Yang L., Zhao F., Zeng B. Electrochemical determination of eugenol using a three-dimensional molecularly imprinted poly (*p*-aminothiophenol-co-*p*-aminobenzoic acids) film modified electrode // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 210. P. 293.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.167>
27. Ziyatdinova G., Guss E., Morozova E., Budnikov H., Davletshin R., Vorobev V., Osin Yu. Simultaneous voltammetric determination of gallic and ellagic acids in cognac and brandy using electrode modified with functionalized SWNT and poly(pyrocatechol violet) // *Food Anal. Methods*. 2019. V. 12. № 10. P. 2250.  
<https://doi.org/10.1007/s12161-019-01585-6>
28. Гусс Е.В., Зиятдинова Г.К., Жупанова А.С., Будников Г.К. Вольтамперометрическое определение кверцетина и рутина при совместном присутствии на электроде, модифицированном политимолфталейном // *Журн. аналит. химии*. 2020. Т. 75. № 4. С. 348.  
<https://doi.org/10.31857/S0044450220040064> (Guss E.V., Ziyatdinova G.K., Zhupanova A.S., Budnikov H.C. Voltammetric determination of quercetin and rutin in their simultaneous presence on an electrode modified with polythymolphthalein // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 4. P. 526.  
<https://doi.org/10.1134/S106193482004005X>)
29. Chernousova N., Ziyatdinova G. Electrode based on the MWCNTs and electropolymerized thymolphthalein for the voltammetric determination of total isopropylmethylphenols in spices // *Micromachines*. 2023. V. 14. № 3. Article 636.  
<https://doi.org/10.3390/mi14030636>
30. Zhupanova A., Guss E., Ziyatdinova G., Budnikov H. Simultaneous voltammetric determination of flavanones using an electrode based on functionalized single-walled carbon nanotubes and polyaluminum // *Anal. Lett.* 2020. V. 53. № 13. P. 2170.  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1732402>
31. Ziyatdinova G., Zhupanova A., Davletshin R. Simultaneous determination of ferulic acid and vanillin in vanilla extracts using voltammetric sensor based on electropolymerized bromocresol purple // *Sensors*. 2022. V. 22. № 1. Article 288.  
<https://doi.org/10.3390/s22010288>
32. Chandrashekar B.N., Swamy B.E.K., Mahesh K.R.V., Chandra U., Sherigara B.S. Electrochemical studies of bromothymol blue at surfactant modified carbon paste electrode by using cyclic voltammetry // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2009. V. 4. № 3. P. 471.
33. Ziyatdinova G., Guss E., Yakupova E. Electrochemical sensors based on the electropolymerized natural phenolic antioxidants and their analytical application // *Sensors*. 2021. V. 21. № 24. Article 8385.  
<https://doi.org/10.3390/s21248385>
34. Feng P.-S., Wang S.-M., Su W.-Y., Cheng S.-H. Electrochemical oxidation and sensitive determination of pyrogallol at preanodized screen-printed carbon electrodes // *J. Chinese Chem. Soc.* 2012. V. 59. № 2. P. 231.  
<https://doi.org/10.1002/jccs.201100384>
35. Atala E., Velásquez G., Vergara C., Mardones C., Reyes J., Tapia R.A., et al. Mechanism of pyrogallol red oxidation induced by free radicals and reactive oxidant species. A kinetic and spectroelectrochemistry study // *J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 117. № 17. P. 4870.  
<https://doi.org/10.1021/jp400423w>
36. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001. 850 p.

37. *Lasia A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications. New York: Springer, 2014. 367 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
38. *Randviir E.P.* A cross examination of electron transfer rate constants for carbon screen-printed electrodes using electrochemical impedance spectroscopy and cyclic voltammetry // *Electrochim. Acta.* 2018. V. 286. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.021>
39. *Lopez J.C., Zon M.A., Fernández H., Granero A.M.* Development of an enzymatic biosensor to determine eugenol in dental samples // *Talanta.* 2020. V. 210. Article 120647. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120647>
40. *Backheet E.Y.* Micro determination of eugenol, thymol and vanillin in volatile oils and plants // *Phytochem. Anal.* 1998. V. 9. № 3. P. 134. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1565\(199805/06\)9:3<134::AID-PCA398>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1565(199805/06)9:3<134::AID-PCA398>3.0.CO;2-9)
41. *Chemistry of Spices / Eds. Parthasarathy V.A., Chempakam B., Zachariah T.J.* Oxfordshire: CABI, 2008. 445 p.

---

---

ORIGINAL ARTICLES

---

---

**VOLTAMMETRIC SENSOR BASED ON CARBOXYLATED CARBON NANOTUBES AND POLY(PYROGALLOL RED) FOR DETERMINATION OF EUGENOL IN ESSENTIAL OILS**

**A.D. Kalmykova, G.K. Ziyatdinova\***

*A.M. Butlerov Chemical Institute, Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia*

*\*e-mail: Ziyatdinovag@mail.ru*

Received September 13, 2023. Revised September 22, 2023. Accepted October 2, 2023

**Abstract.** A voltammetric sensor based on a glassy carbon electrode with a layer-by-layer combination of carboxylated multi-walled carbon nanotubes and electropolymerized pyrogallol red has been developed for the determination of eugenol in essential oils. Optimal conditions for the preparation of poly(pyrogallol red) film in potentiodynamic mode in neutral medium were found to provide the best voltammetric response of eugenol. The electrode was characterized using scanning electron microscopy and a suite of electrochemical methods. A significant improvement in the voltammetric characteristics of eugenol on the polymer-modified electrode was shown. The parameters of eugenol electrooxidation were calculated and it was shown that the reaction proceeds with the formation of *o*-quinone. Under the conditions of differential-pulse voltammetry in Britton-Robinson buffer with pH 2.0, the range of detectable eugenol content is 0.75-100  $\mu\text{M}$  with a detection limit of 0.73  $\mu\text{M}$ . High selectivity of eugenol determination in the presence of inorganic ions and typical phenolic and terpene components of essential oils was shown. The approach was successfully tested on eugenol-containing essential oils and compared with an independent method.

**Keywords:** voltammetry, chemically modified electrodes, electropolymerization, triphenylmethane dyes, phenolic antioxidants, phytochemical analysis.